

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-23181

(P2005-23181A)

(43) 公開日 平成17年1月27日 (2005.1.27)

(51) Int. Cl. 7

F I

テーマコード (参考)

C O S L 71/02

C O S L 71/02

4 J O O 2

C O S G 18/40

C O S G 18/40

4 J O 3 4

C O S L 67/00

C O S L 67/00

C O S L 69/00

C O S L 69/00

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2003-189407 (P2003-189407)
(22) 出願日 平成15年7月1日 (2003.7.1)(71) 出願人 000000206
宇部興産株式会社
山口県宇部市大字小串1978番地の96
(72) 発明者 柏木 公一
山口県宇部市大字小串1978番地の10
宇部興産株式会
社宇部ケミカル工場内
(72) 発明者 森上 敦史
山口県宇部市大字小串1978番地の10
宇部興産株式会
社宇部ケミカル工場内
(72) 発明者 市橋 秀樹
山口県宇部市西本町1丁目12番32号
宇部興産株式会
社宇部研究所内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオール混合物、該混合物より得られる反応性ホットメルト組成物、並びに該組成物より得られる成型品

(57) 【要約】

【課題】 保存時の安定性の悪さや、ガスの発生といった問題の無い吸湿硬化性の良い反応性ホットメルト組成物を与えるポリオール混合物および、該ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応することにより得られる目的の反応性ホットメルト組成物及びその組成物を使用した成型品を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】 上記課題は、

(I) オリゴマーポリオール

ならびに、

(I I) カルボキシシル基を有するポリオール化合物
を含むポリオール混合物により解決される。

好ましくは、(I) オリゴマーポリオール
に対し、

(I I) カルボキシシル基を有するポリオール化合物
からなるポリオール混合物により解決される。

【選択図】 なし

100重量部

0.01~5重量部

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(I) オリゴマーポリオール

ならびに、

(II) カルボキシル基を有するポリオール化合物
を含むポリオール混合物。

【請求項 2】

(I) オリゴマーポリオール

100重量部

に対し、

(II) カルボキシル基を有するポリオール化合物 0.01～5重量部
を含む請求項 1 記載のポリオール混合物。

【請求項 3】

(I) オリゴマーポリオールが

(1) ポリエステルポリオール および/または

(2) ポリカーボネートポリオール

である請求項 1 または 2 記載のポリオール混合物。

【請求項 4】

(I) オリゴマーポリオールが

(1) ポリエステルポリオール

55～97重量部

(2) ポリカーボネートポリオール

3～45重量部

を含む請求項 3 記載のポリオール混合物。

【請求項 5】

(I) ポリエステルポリオールが、

(a) 脂肪酸ジカルボン酸と脂肪酸ジオールを主成分として製造される結晶性ポリエステルポリオール および/または

(b) 非結晶性ポリエステルポリオール

を含有する請求項 3 または 4 記載のポリオール混合物。

【請求項 6】

(a) 脂肪酸ジカルボン酸が炭素数 6～12 のジカルボン酸であり、脂肪酸ジオールが炭素数 2～12 のジオールの結晶性ポリエステルポリオールであり、

(b) 非結晶性ポリエステルポリオールを構成する芳香族ポリカルボン酸がフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸からなる群の少なくとも 1 化合物であり、脂肪酸ポリオールが炭素数 2～12 のポリオールの非結晶性ポリエステルポリオールである請求項 5 記載のポリオール混合物。

【請求項 7】

(a) 脂肪酸ジカルボン酸がドデカン二酸、セバシン酸および/またはアジピン酸であり、脂肪酸ジオールが 1, 6-ヘキサンジオールである、請求項 6 記載のポリオール混合物。

【請求項 8】

(II) カルボキシル基を有するポリオール化合物がジメチロールアルカン酸である請求項 1～7 のいずれか 1 項記載のポリオール混合物。

【請求項 9】

請求項 1～8 いずれか 1 項記載のポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させて得られる反応性ホットメルト組成物。

【請求項 10】

請求項 9 記載の反応性ホットメルト組成物を使用した成型品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、(I) オリゴマーポリオールおよび、(II) カルボキシル基を有するポリオール

10

20

30

40

ール化合物を含むポリオール混合物、好ましくはオリゴマーポリオール100重量部に対して0.01～5重量部の(I I)カルボキシル基を有するポリオール化合物を含むポリオール混合物および該ポリオール混合物とポリイソシアネートと反応させて得られるイソシアネート末端反応性ホットメルト組成物、その組成物より得られる成型品に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から分子末端にイソシアネート基を持つ反応性組成物は良く知られていた。中でも反応性ホットメルト組成物は、強度、接着速度に優れ、組み立て産業におけるライン化適性が高いことに加え、脱溶剤化、省エネルギー化が図れると言う社会的要請にも適合するために急速に伸長している。

反応性ホットメルト組成物に関しては、それを用いる作業においてより高い生産性の要求から初期硬化性(セット性)を良くするために炭素鎖の長いジカルボン酸やジオールから製造されるポリエステルポリオールを主原料として使用する方法が知られている(特許文献1参照)。この高い初期硬化性は反応性ホットメルト組成物から成型品を得る場合にも生産性を上げるために非常に有効である。しかし、このような反応性ホットメルト組成物が持つ初期硬化性という優れた特徴と共に反応性ホットメルト組成物は湿気との反応により強度が徐々に増して行くという特徴があり、十分な吸湿硬化にはある程度長い時間が必要であった。この吸湿硬化を加速することがさらに求められている。

【0003】

【特許文献1】

特開平2-88686号公報

【0004】

吸湿硬化を促進する方法としては、スズなどの金属触媒の添加(特許文献2参照)、アミノアルコールの添加(特許文献3、4参照)、ポリエステルポリオールに対して3級アミン及びリン酸エステルを配合した混合物と過剰の有機イソシアネート化合物の反応(特許文献5参照)、2, 2'-ジモルホリノエチルエーテルもしくはジ(2, 6-ジメチルモルホリノエチル)エーテルの添加(特許文献6参照)などが知られている。

【0005】

【特許文献2】

特開平10-77577号公報

【特許文献3】

特開平9-67422号公報

【特許文献4】

特開2000-302833号公報

【特許文献5】

特開2001-40320号公報

【特許文献6】

特開平7-258620号公報

【0006】

しかし、スズなどの金属触媒を用いる方法は組成物の安定性が低下するという問題がある。アミノアルコールを用いる方法は初期接着力が弱いという問題がある。3級アミンとリン酸エステルを併用する方法やモルホリン化合物を用いる方法は、反応性ホットメルト組成物を熔融させる高温下でそれらのガスが発生するといった問題があった。

【0007】

一方、カルボキシル基を有するポリオール化合物を使用するウレタン化合物としては水溶性のポリウレタン組成物が知られている。(特許文献7、8参照)。

【0008】

【特許文献7】

特開平4-233983号公報

【特許文献8】

10

20

30

40

50

特開平 5-148341 号公報

【0009】

この他、ドライラミネート用接着剤（特許文献 9 参照）や有機溶媒を使わないウレタン樹脂（特許文献 10 参照）等が知られている。

【0010】

【特許文献 9】

特開平 8-183943 号公報

【特許文献 10】

特開 2002-284836 号公報

【0011】

10

しかし、これらは高温での熔融を必要とする反応性ホットメルト組成物に関するものではなく、高温での熔融を必要とする反応性ホットメルト組成物において上記のような問題がなく、製造、保存及び使用時において安定であり、かつ、吸湿硬化性の改善を両立させた報告は見当たらない。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、反応性ホットメルト組成物において、従来の技術が有する安定性の悪さや、ガスの発生といった問題の無い吸湿硬化性の良い反応性ホットメルト組成物を与えるポリオール混合物および、該ポリオール混合物とポリイソシアネートを反応することにより得られる目的の反応性ホットメルト組成物及びその組成物を使用した成型品を提供することを 20

課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明の課題は、

（1）オリゴマーポリオール

ならびに、

（11）カルボキシル基を有するポリオール化合物

を含むポリオール混合物により解決される。

本発明のポリオール混合物は

（1）オリゴマーポリオール

100 重量部

30

に対し、

（11）カルボキシル基を有するポリオール化合物

0.01～5 重量部

であることが好ましい。

本発明のポリオール混合物は、

（1）オリゴマーポリオールが

（1）ポリエステルポリオール および／または

（2）ポリカーボネートポリオール

であることが好ましい。

本発明のポリオール混合物は、

（1）オリゴマーポリオールが

（1）ポリエステルポリオール

55～97 重量部

40

（2）ポリカーボネートポリオール

3～45 重量部

であることが好ましい。

本発明のポリオール混合物は、

（1）ポリエステルポリオールが、

（a）脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として製造される結晶性ポリエステルポリオール および／または

（b）非結晶性ポリエステルポリオール

を含有することが好ましい。

本発明のポリオール混合物は、

50

(a) 脂肪族ジカルボン酸が炭素数 6 ~ 12 のジカルボン酸であり、脂肪族ジオールが炭素数 2 ~ 12 のジオールの結晶性ポリエステルポリオールであり、

(b) 非結晶性ポリエステルポリオールを構成する芳香族ポリカルボン酸がフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸からなる群の少なくとも 1 化合物であり、脂肪族ポリオールが炭素数 2 ~ 12 のポリオールの非結晶性ポリエステルポリオールであることが好ましい。本発明のポリオール混合物は、

(a) 脂肪族ジカルボン酸がドデカン二酸、セバシン酸および/またはアジピン酸であり、脂肪族ジオールが 1, 6-ヘキサジオールであることが好ましい。

本発明のポリオール混合物は、

(11) カルボキシル基を有するポリオール化合物がジメチロールアルカン酸であること 10 が好ましい。

本発明の反応性ホットメルト組成物は、

請求項 1 ~ 8 いずれか 1 項記載のポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させて得ることにより解決される。

本発明の成型品は、

請求項 9 記載の反応性ホットメルト組成物を使用することにより解決される。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で使用される (1) オリゴマーポリオールは、両末端基が水酸基を有する縮重化合物 20 であれば特に制限はないが、好ましくは酸価が 15 mg KOH/g 以下、さらに好ましくは 12 mg KOH/g 以下のオリゴマーポリオールである。

(1) オリゴマーポリオールの数平均分子量としては、400 ~ 20000 が好ましい。

(1) オリゴマーポリオールの具体例としては、有機ポリカルボン酸及びその誘導体と有機ポリオールから製造される (1) ポリエステルポリオール、(2) ポリカーボネートポリオールおよび有機ポリオール化合物から誘導されるポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、が挙げられる。

さらには、炭素数 4 ~ 12 のラク톤を開環重合させたポリカプロラクトン等の (1) ポリエステルポリオールや (2) ポリカーボネートポリオール、水素化ポリブタジエンポリ 30 オール、水素化ポリイソブレンポリオール、 α -オレフィンの共重合物等のポリオレフィンポリオール、ポリアクリルポリオール等もオリゴマーポリオールの具体例として挙げられる。

なお、(1) オリゴマーポリオールの物性としては、結晶性、非結晶性又は液状のいずれであっても良いし、これら (1) のオリゴマーポリオールは単独で使用しても良いし混合して使用しても良い。オリゴマーポリオールが液状のものを使用する場合は、単独では固体とならないで反応性ホットメルト組成物とするためには全体として固体、半固体または非結晶となるように結晶性のオリゴマーポリオールおよび/または非結晶性のオリゴマーポリオールと混合して使用される。

【0015】

(1) オリゴマーポリオールの具体例の一つである (1) ポリエステルポリオールについ 40 て。

(1) ポリエステルポリオールの構成成分である有機ポリカルボン酸の具体例としては、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、エイコサ二酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、無水フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸等の炭素数 4 ~ 24 のポリカルボン酸が挙げられる。これらの有機ポリカルボン酸は酸無水物やエステル等の誘導体の形で有機ポリオールと反応させることもできる。

好ましくは、炭素数 6 ~ 12 の脂肪族ジカルボン酸ならびに芳香族ジカルボン酸であり、 50

さらに好ましくはドデカン二酸、セバシン酸、アジピン酸、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸である。

これら有機ポリカルボン酸は、単独でも混合して使用しても何ら問題はない。

【0016】

(1) ポリエステルポリオールは構成成分である有機ポリオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

好ましくは、炭素数2〜12の脂肪族ジオールであり、さらに好ましくはエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオールおよび1, 12-ドデカンジオールである。

【0017】

反応性ホットメルト組成物の初期硬化性と強度ならびに接着性をさらに良くするためには、上記の組み合わせの中で、

(a) 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として製造される結晶性ポリエステルポリオール 及び/又は

(b) 非結晶性ポリエステルポリオールを組み合わせ使用することが好ましい。

【0018】

本発明の(a) 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として製造される結晶性ポリエステルポリオールとは、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを含む結晶性ポリエステルポリオールである。

好ましくは、炭素数6〜12の直鎖状脂肪族ジカルボン酸と炭素数2〜12の直鎖状脂肪族ジオールである。ジカルボン酸の具体例は、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が挙げられ、中でもアジピン酸、セバシン酸、ドデカン二酸が好ましい。ジオールの具体例は、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオールが挙げられ、中でも1, 6-ヘキサンジオールが好ましい。

本発明の脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールは、それぞれ単独でも混合して使用しても何ら問題はない。さらには、これら結晶性ポリエステルポリオールの混合物であっても問題はない。

また、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として製造されるとは、これら脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールから得られる結晶性ポリエステルポリオールが、全結晶性ポリエステルポリオールの総重量の50重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上を含有することであり、他の成分としては、芳香族ポリカルボン酸を原料として含むポリエステルポリオール、グリコール酸、乳酸などのオキシ酸重合物、ポリカーボネートポリオール、ポリラクトンポリオールやポリエーテルポリオールが挙げられる。

なお、本発明における結晶性とは、20℃以上に融点を持つ、好ましくは30℃以上に融点を持つ、特に好ましくは35℃以上に融点を持つことである。

結晶性ポリエステルポリオールの中で特に初期硬化性が良い物は、溶融状態より10℃/分の冷却速度で冷却、固化させたポリエステルポリオールのX線回折法(ルーランド法)による結晶化度において唯一評価されるものであり(例えば、非特許文献3参照)、結晶化度が20%以上のものである。好ましくは結晶化度が30%以上のものである。特に好

ましくは結晶化度が40%以上のものである。結晶化度が20%より低いと製造した反応性ホットメルト組成物の固化時間が長くなる傾向が認められ好ましくない。

結晶化度が20%より低いと非結晶性のポリエステルポリオールとなる傾向も認められる。

結晶性ポリエステルポリオールの数平均分子量は、500～200000が好ましく、800～100000が特に好ましい。

【0019】

【非特許文献3】

「高分子のX線回折」、L. E. Alexander 著、桜田一朗監訳、化学同人、1972年、p125

【0020】

(b) 非結晶性ポリエステルポリオールとは、-30℃まで冷却しても融点を持たず0℃以上にガラス転移点を持つポリエステルポリオールである。

具体的には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の炭素数8～24の芳香族ポリカルボン酸及び／又はコハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸等の炭素数4～24の脂肪族ポリカルボン酸とエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの炭素数2～24の脂肪族ポリオールからなるポリエステルポリオールが挙げられる。芳香族ポリカルボン酸及び／又は脂肪族ポリカルボン酸は単独で使用しても良いし混合していても良く、脂肪族ポリオールも単独で使用しても良いし混合していても良い。

数平均分子量は、400～100000が好ましく、500～80000が特に好ましい。

本発明の非結晶性ポリエステルポリオールは、その構成成分としてカプロラクトン等のラク톤を20重量%以下で含有していても良いし、ヒドロキシビバリン酸などの炭素数2～12のオキシ酸を10重量%以下で含んでいても良い。

さらに、非結晶性のポリエステルポリオールは単独で使用しても良いし複数を混合して使用しても良い。

【0021】

(a) 脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールを主成分として製造される結晶性ポリエステルポリオールと、

(b) 非結晶性ポリエステルポリオールを組み合わせる使用するときの使用割合は、重量比で10:0～1:9が好ましい。

より好ましくは、9:5:0、5～3:7、さらに好ましくは9:1～5:5、特に好ましくは8:5:1、5～6:4である。この範囲をはざれると、十分な初期硬化性や接着性を得ることが難しくなる。

【0022】

本発明で使用する(1)オリゴマーポリオールの具体例の一つである(2)ポリカーボネートポリオールについて。

(2)ポリカーボネートポリオールとしては、特に限定はされないが、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、

ネオペンチルグリコール、２、２－ジメチル－１、３－プロパンジオール、２、４－ジエチル－１、５－ペンタンジオール、３－メチル－１、５－ペンタンジオール、２－メチル－１、８－オクタジオール、２－エチル－２－ブチル－１、３－プロパンジオール、１、３－シクロヘキサンジメタノール、１、４－シクロヘキサンジメタノール、１、４－シクロヘキサンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ベンタエリシトールなどの炭素数２～１８のポリオールとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチレンカーボネート、ジフェニルカーボネート等の炭素数３～１８のカーボネート化合物又はホスゲンを反応させて得られるポリカーボネートポリオール、又は炭素数３～１８の環状カーボネート化合物を低分子ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールやポリカーボネートポリオール等のポリオールで開環重合させて得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。

好ましくは炭素数 4 ～ 12 のポリオールをその構成成分とするポリカーボネートポリオールである。

物性的には、20℃以上の融点を持つポリカーボネートポリオールが好ましく、30℃以上の融点を持つポリカーボネートポリオールがさらに好ましい。

数平均分子量としては、400～10000が好ましく、500～8000が特に好ましい。

初期硬化性の良い反応性ホットメルト組成物を得るためには、前記のような融点を持つ結晶性のポリカーボネートポリオールが好ましい。

ポリカーボネートポリオールは単独で使用しても良いし複数で使用しても良い。

【 0 0 2 3 】

本発明の（１）オリゴポリオールは、既に述べたように、（１）ポリエステルポリオールおよび（２）ポリカーボネートポリオール及びその他前記オリゴマーポリオールを単独で使用しても良い混合して使用しても良いが、（１）ポリエステルポリオールと（２）ポリカーボネートポリオールを混合して使用する場合には、（１）ポリエステルポリオールと（２）ポリカーボネートポリ奥ールの使用割合は、好ましくは 9：7：3～55：45（重量部）、さらに好ましくは 85：15～65：35（重量部）である。

[0 0 2 4]

本発明で使用する（I）カルボキシシル基を有するポリオール化合物とは、酸価が50 mg K₂O/H₂O以上、好ましくは酸価が100 mg K₂O/H₂O以上の分子内にカルボキシシル基を有するくなくとも1個を有するポリオール化合物であれば何ら問題はない。例えば、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸などの炭素数4～12のジメチロールアルカン酸、酒石酸、粘液酸、グルコン酸、トリシン、パイシン等の炭素数4～12のポリオール化合物が挙げられる。

好ましくは、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸、ジメチロールペンタン酸などの炭素数4～12のジメチロールアルカン酸であり、ジメチロールプロパン酸、ジメチロールブタン酸がさらに好ましい。

これらは単独で使用しても良いし複数を混合して使用しても良い。

これらの(11)カルボキシ基を有するポリオール化合物は、そのカルボキシ基が全て又は一部が塩基により中和された塩の形で使用されても良い。例えばリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等の金属塩やアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、トリブチルアンモニウム塩、テトラブチルアンモニウム塩、テトラフェニルアンモニウム塩等の炭素数0~30のアンモニウム塩、トリフェニルメチルホスホニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、テトラフェニルホスホニウム塩等の炭素数4~30のホスホニウム塩等が挙げられる。

(11) カルボキシル基を有するポリオール化合物の使用量は、特に制限はないが本発明で使用する(1)オリゴマーポリオールの合計100重量部に対し、好ましくは0.01~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部である。

使用量があまりに少ないと、湿気硬化促進の効果が低く、使用量があまりに多いと、初期硬化性や安定性が低下する場合がある。

【 0 0 2 5 】

本発明で使用するポリイソシアネートとしては、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1，5-ナフタレンジイソシアネート、1，4-フェニレンジイソシアネート、1，3-フェニレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1，4-シクロヘキサンジイソシアネート、メチル-2，6-シクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4，4'-ジイソシアネート等のポリイソシアネート及び／又はその誘導体が挙げられる。中でも芳香族ジイソシアネートが好ましく、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。これらのポリイソシアネート及び／又はその誘導体は、単独で使用しても良いし、複数を混合して使用しても良い。

【 0 0 2 6 】

本発明のポリオール混合物とポリイソシアネートを反応させて得られるイソシアネート末端反応性ホットメルト組成物の製造方法は、通常知られている方法を適用することができる。即ち、ポリオール混合物の水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基のモル比は 1 : 1、2 ~ 1 : 3、5、好ましくは 1 : 1、5 ~ 1 : 3、0、さらに好ましくは 1 : 1、7 ~ 1 : 2、5 である。

反応温度は、具体的には50〜160℃、好ましくは60〜150℃、さらに好ましくは70〜140℃である。反応時間は、0.1〜24時間、好ましくは0.5〜5時間である。本反応は必要に応じて触媒を添加しても良いが、反応性ホットメルト組成物の安定性を良くするためには添加しないほうが好ましい。ポリオールを製造する時に使用される触媒や安定剤（亜リン酸、リン酸、アジドリン酸エステル等の酸、亜リン酸エステル、リン酸エステル等リン化合物、フェノール誘導体等の酸化防止剤等）など従来公知の各種添加剤は、本発明で得られる組成物の安定性を悪化させない限り除去や活をする必要は無いがポリイソシアネートと反応させる前に予め水処理、酸化化合物による処理、塩基化合物による処理、イオン交換樹脂による処理、無機吸着剤による処理やこれらの組み合わせの処理を行っても良い。

反応はイソシアネートやポリオール混合物と反応しないガス雰囲気で行うことができる。中でも乾燥空気や窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。

ポリオール混合物は、そのままポリイソシアネートと反応させても良いが、予め脱水処理をしていても良い。ポリオール混合物中の水分が多い場合には脱水処理を行ったほうが好ましい。脱水処理を行う場合は、特に制限はないがポリオール混合物の軟化点 $\sim 150^{\circ}\text{C}$ で、圧力は常圧 $\sim 5\text{ torr}$ で実施することが好ましい。脱水条件は使用するポリオール混合物により異なる。ポリオール混合物中の水分は 2000 ppm 以下が好ましく、 1000 ppm 以下がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明で得られた反応性ホットメルト組成物は、特に粘度が限定されるものではないが、
120℃で100～100000mPa・sが好ましく、500～50000mPa・s
がより好ましく、1000～20000mPa・sが特に好ましい。

【 0 0 2 8 】

本反応の反応性ホットメルト組成物は、そのまま使用することもできるが、通常のホットメルト樹脂に使用される可塑剤（フタル酸エステル、リン酸エステル、エーテル化合物など）、熱可塑性ポリマー（ポリウレタン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスチレン、ポリオレフィン系共重合物、アクリル共重合物、メタクリル酸エステル重合物など）、粘着付着剤（ロジン樹脂、ロジンエステル樹脂、水添ロジンエステル樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、水添テルペン樹脂、石油樹脂、エポキシ樹脂など）、充填剤（ケイ酸誘導体、タルク、金属粉、炭酸カルシウム、クレー、カーボンブラックなど）、老

化防止剤（亜リン酸エステル、リン酸エステル、フェノール誘導体など）、難燃剤（無機系、リン系、ハロゲン系など）、色素、顔料、界面活性剤などを添加して使用することができる。これらの添加剤は、ポリオールとポリイソシアネートの反応の前にポリオール及び／又はポリイソシアネート中に添加しても良いし、ポリオールとポリイソシアネートを反応させている時や反応させた後で添加しても良い。

【0029】

本発明で得られる反応性ホットメルト組成物は、その使用方法を特に制限されるものではないが反応性ホットメルト接着剤や成型材料として製本、包装材料、製靴、木材加工、紙製品加工、金属加工、樹脂加工、自動車製造、電気・電子部品製造などの各種の加工製造に適用することができる。電気・電子部品製造における具体的な成型品としてはプラグコネクタ、電子回路や部品の封止や固定、電池などのホットメルトモルディング成型品が挙げられる。

本発明で得られる反応性ホットメルト組成物を反応性ホットメルト接着剤として使用したり成型品とする場合、他の反応性ホットメルト組成物や公知の添加剤を加えて使用することもできる。

【0030】

本発明で得られる反応性ホットメルト組成物は、型の中で熔融状態から固化させることにより成形を行うことができる。型の中に導入する方法としては、特に制限はないが、アプリケーションゲータを使用することが好ましい。

【0031】

本発明の反応性ホットメルト組成物は、本発明で得られるポリオール混合物及びポリイソシアネートの組み合わせを選択することにより、完全に吸湿硬化した後はショアD硬度で60以上とすることも可能である。

【0032】

【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0033】

実施例1

内容積0.5L（リットル）のガラス製フラスコに結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL3010（宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g、融点72℃）59.6重量部、非結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL5011（宇部興産製、水酸基価45mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g）15.1重量部、結晶性ポリカーボネートジオールとしてUHCARB100（宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g、融点45℃）25.3重量部とジメチロールブタン酸1.0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下で120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート30.3重量部を加えて100～120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

物性の測定方法は、以下の通りである。

- ・粘度：東機産業社製B型回転粘度計を用いて、窒素雰囲気下120℃で測定した。
- ・融点：セイコー電子工業製示差走査熱量計DSC220Cを用いて測定した。測定方法は、アルミニウム製密閉容器中にサンプル約10mgを入れ、50ml/分の窒素気流下、室温から10℃/分で300℃まで昇温した。
- ・セットタイム：120℃の反応性ホットメルト組成物を厚さ1.6mmのアルミ板に直径10mm、厚さ2mmに塗布し同様のアルミ板で挟み圧縮めして固まるまでの時間を測定した。
- ・吸湿硬化性：得られた反応性ホットメルト組成物を120℃で熔融させ、幅7mm、厚さ4mm、長さ34mmのテフロン（登録商標）製直方体の型に流し込み冷却した。固化

した後に型から取り出した該直方体を、25℃、湿度60%で放置してショアD硬度が24時間以内に40を超えたものが○で、超えなかったものを×とした。

・粘度の安定性：東機産業社製B型回転粘度計を用いて窒素雰囲気下120℃で2時間一定の粘度を示すものを○、増粘するものを×とした。

【0034】

比較例1

内容積0.5L(リットル)のガラス製フラスコに結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL3010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)60.0重量部、非結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL5011(宇部興産製、水酸基価45mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)15.0重量部、結晶性ポリカーボネートジオールとしてUH-CARB100(宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g)25.0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下に120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート26.5重量部を加えて100~120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

【0035】

実施例2

内容積0.5L(リットル)のガラス製フラスコに結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL3010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)59.6重量部、非結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL5010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)15.1重量部、結晶性ポリカーボネートポリオールとしてUH-CARB100(宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g)25.3重量部とジメチロールブタン酸1.0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下に120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.2重量部を加えて100~120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

【0036】

比較例2

内容積0.5L(リットル)のガラス製フラスコに結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL3010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)60.0重量部、非結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL5010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)15.0重量部、結晶性ポリカーボネートポエイオールとしてUH-CARB100(宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g)25.0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下に120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート27.3重量部を加えて100~120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

【0037】

実施例3

内容積0.5L(リットル)のガラス製フラスコに結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL3010(宇部興産製、水酸基価56mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)59.6重量部、非結晶性ポリエステルポリオールとしてETERNACOLL5011(宇部興産製、水酸基価45mg KOH/g、酸価0.1mg KOH/g)15.0重量部、結晶性ポリカーボネートポリオールとしてUH-CARB100(宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g)25.3重量部とジメチロールブタン酸1.0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下に120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.2重量部を加えて100~120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

g) 15. 1重量部、結晶性ポリカーボネートポリオールとしてUH-CARB100 (宇部興産製、水酸基価112mg KOH/g、酸価0.01mg KOH/g) 25. 3重量部とジメチロールプロピオン酸1. 0重量部を加えて窒素置換した。攪拌下に120℃、10mmHgで1時間脱水を実施した。窒素で常圧とした後に、100℃で4. 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート30. 8重量部を加えて100~120℃で3時間攪拌し反応性ホットメルト組成物を得た。

得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間一定で安定していた。

【0038】

比較例3

比較例1で得た反応性ホットメルト組成物100重量部を内容積0. 5L (リットル) のガラス製フラスコに入れて窒素置換した。ジブチルチンジラウレート0. 053重量部を注入し、窒素雰囲気下120℃で20分間攪拌した。

得られた反応性ホットメルト組成物の物性を表1に示した。粘度は2時間で4200mPa・sから5200mPa・sまで増加した。

【0039】

実施例4

実施例1~3及び比較例1~3で得た反応性ホットメルト組成物を120℃で溶融させておき、厚さ1. 6mmのアルミ板に直径10mm、厚さ2mmに塗布し同様のアルミ板で挟み圧縮して固まるまでの時間 (セッタime) を測定した。いずれの例でも強固な接着が確認され、本反応性ホットメルト組成物は反応性ホットメルト接着剤として良好なセツ性能を保有していた。

【0040】

実施例5

実施例1の反応性ホットメルト組成物を使用して実施例4と同様にしてアルミ板上に反応性ホットメルト組成物の成型品を作成した。溶融した反応性ホットメルト組成物を型に流し込む時にプリント配線基盤をアルミ板上に乗せながら接着・成型を実施した。得られた成型品は剥離や亀裂が無く、アルミ板にプリント配線基板を強固に固定していた。

【0041】

実施例6

実施例1及び比較例1の反応性ホットメルト組成物を120℃で溶融させておき、厚さ0. 1mm、幅20mm、長さ50mmの紙に20mm×20mmとなるように薄く塗布し、ただちに同じ面積の紙を張り合わせた。20℃、湿度45%で5時間放置した後70℃の恒温槽に3分間放置した。比較例1の反応性ホットメルト組成物は接着剤が溶融し容易に手ではがすことができた。一方、実施例1の反応性ホットメルト組成物は接着剤が溶融せず容易に手ではがすことができず、無理にはがそうすると紙が破れ、吸湿による接着促進が確認された。

【0042】

実施例1~3および比較例1~3の物性値を表1にまとめて示した。

【表1】

10

20

30

40

ポリオール混合物(重量部)							物性値				
(I)オリゴマーポリオール				(II)カルボキシル基を有するポリオール化合物			粘度	融点	セッ タイム	室温 硬化性	粘度の 安定性
(1)ポリエステルポリオール			(2)ポリカーボネートポリオール								
(a)結晶性ポリエステルポリオール			(b)非結晶性ポリエステルポリオール								
ET3010 HD-DDA	ET5010	ET5011	UH100 HD-PCD								
実施例1	59.8	-	15.1	25.3	-	1.0	4000	67.4	2	○	○
実施例2	59.8	15.1	-	25.3	-	1.0	3300	67.7	2	○	○
実施例3	59.8	-	15.1	25.3	1.0	-	4100	68.5	2	○	○
比較例1	60.0	-	15.0	25.0	-	-	4000	67.8	2	×	○
比較例2	60.0	15.0	-	25.0	-	-	3300	65.9	2	×	○
比較例3	60.0	-	15.0	25.0	-	-	4200	67.4	2	○	×

10

(1) ポリエステルポリオールと(2) ポリカーボネートポリオールは全オリゴマーポリオール中の各オリゴマーポリオールの重量部を表している。

(II) カルボキシル基を有するポリオール化合物は全オリゴマーポリオール100重量部に対する重量部を表している。

ET-3010: ETERNACOLL3010 (1, 10-ドデカン二酸-1, 6-ヘキサジオールからなる数平均分子量3500の結晶性ポリエステルポリオール、酸価<2、結晶化度48% (ルーランド法))

ET-5010: ETERNACOLL5010 (アジピン酸-フタル酸-エチレングリコール-ネオペンチルグリコールからなる数平均分子量2000の非結晶性ポリエステルポリオール、酸価<12)

ET-5011: ETERNACOLL5010 (アジピン酸-フタル酸-エチレングリコール-ネオペンチルグリコールからなる数平均分子量2500の非結晶性ポリエステルポリオール、酸価<12)

30

UH-100: UH-CARB100 (1, 6-ヘキサジオールベースの数平均分子量1000の結晶性ポリカーボネートジオール、酸価<0.1)

DP: ジメチロールプロピオン酸

DB: ジメチロールブタン酸

【0043】

【発明の効果】

本発明のポリオール混合物を用いることにより、製造ならびに保存時の粘度上昇等の特性変化が小さく、湿気硬化性の改善がなされた反応性ホットメルト組成物、その組成物からなる成型品を提供することが可能となった。

40

フロントページの続き

(72)発明者 金子 幸夫

山口県宇部市西本町1丁目1番3号

宇部興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 4J002 CF001 CF031 CF041 CG001 CH021 CH052

4J034	BA08	DB03	DB07	DF01	DF02	DF12	DF16	DF20	DF22	DG03
	DG04	DG06	GA06	GA08	GA23	GA33	HA01	HA07	HA11	HA13
	HC03	HC12	HC13	HC22	HC61	HC64	HC67	HC71	HC73	JA23
	JA32	JA33	QA02	QA03	QA05	QB03	QB12	QB17	QC10	RA08